제 6장 고전열역학: 임의의 유체에 대한 일반화

1. dU와 H, A, G의 정의가 주어지면 dU와 같은 변수를 dH, dA, dG, dS, dP, dV, dT로 변환 (식 6.2~6.7의 Legendre 변환, 예제 6.7)
2. '측정 가능한 성질'이 의미하는 바와 그것이 유용한 이유를 설명
3. 연쇄규칙과 다변수 미적분을 적용하여 하나의 도함수를 다른 도함수로 변환 (식 6.11~ 6.17)
4. Maxwell 관계식을 이용하여 도함수를 상호변환
5. 편미분을 둘 혹은 세 단계로 조작하여 측정 가능한 성질을 이용하여 나타냄
6. 적절한 엔트로피의 온도에 대한 편도함수를 C_P 와C_V로 대체
7. 등온 압축률과 Joule-Thomson 계수와 같은 도함수 성질의 특징을 파악하고 측정 가능한 성질을 이용하여 나타냄
8. 이상기체와 밀도의존 항으로부터 $\Delta \mathrm{U}(\mathrm{T}, \mathrm{V})$와 $\Delta S(\mathrm{T}, \mathrm{P})$ 혹은 $\Delta S(\mathrm{T}, \mathrm{V})$ 등을 산출할 수 있는 단계별 과정을 고안

6.1 기본적인 성질관계

- 단순계에 대한 일반적인 성질관계식
  - 단순계에 대한 에너지 수지식 $d(U + E_K + E_P) = dQ + dW_S + dW_{EC}$
  - 운동에너지, 퍼텐셜에너지는 무시하고 팽창 혹은 수축일만 있다면 $dU = dQ - PdV$
  - 두 상대 간의 가역적 미소 변화는 $dU_{rev} = dQ_{rev} - (PdV)_{rev}$
  - 정의에 의해

$$d\underline{S} = \frac{d\underline{Q}_{rev}}{T_{sys}} \qquad \Rightarrow T_{sys} d\underline{S} = d\underline{Q}_{rev} \qquad (T_{sys} - Q\text{가 전달되는지점의 온도})$$

  - 1몰 기준의 기본적인 특성치 관계식은

$$\boxed{dU = TdS - PdV}$$

  - 엔탈피는 $H = U + PV$ ⇒ $\boxed{dH = TdS + VdP}$ *Legendre* 변환
  - *Helmholtz* 에너지 $A \equiv U - TS$ ⇒ $\boxed{dA = -SdT - PdV}$
  - *Gibbs* 에너지로서 $G \equiv U - TS + PC = A + PV = H - TS$ ⇒ $\boxed{dg = -SdT + VdP}$

표 6.1 • 기본적인 성질 관계식과 보조적인 성질 관계식

	자연 변수	Legendre 변환	변환된 변수 세트
$dU = T\,dS - P\,dV$	$U(S, V)$		--------
$dH = T\,dS + V\,dP$	$H(S, P)$	$H = U + PV$	$\{V, P\}$
$dA = -S\,dT - P\,dV$	$A(T, V)$	$A = U - TS$	$\{S, T\}$
$dG = -S\,dT + V\,dP$	$G(T, P)$	$G = U - TS + PV$	$\{S, T\}, \{V, P\}$

6.2 도함수 관계식

- 측정가능한 성질들

  1. P-V-T와 P-V-T만 포함되는 도함수
  2. 저압에서 온도의 함수로 주어진 C_P와 C_V(사실, C_P와C_V는 엔트로피 도함수를 나타내는 특수한 이름이다.)
  3. 만일 도함수의 제한 조건이 도함수 내에 포함되지 않았다면 S도 가능함. 상태가 규정되면 S는 계산이 가능함

- $dU = TdS - PdV$ ⇒ $dU = f\left(P,V,T,C_P,C_V\right)dV + g\left(P,V,T,C_P,C_V\right)dT$
- 도함수: $\mathrm{U} = \mathrm{U}(\mathrm{x},\mathrm{y})$에 대하여 $dU = \left(\partial U/\partial x\right)_y dx + \left(\partial U/\partial y\right)_x dy$
- 기본적인 항등식

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z}$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_x = 0\text{이고} \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_y = \infty}$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial x}{\partial x}\right)_y = 1}$$

- 삼중곱 규칙(Triple Product Rule)

만일 $F = F(x, y)$이면

$$dF = (\partial F / \partial x)_y dx + (\partial F / \partial y)_x dy$$

$dF = 0$(일정 F 에서) 이면

$$0 = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_F + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x \Rightarrow \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_F = \frac{-\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_x}{\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y} = \frac{-\left(\frac{\partial x}{\partial F}\right)_y}{\left(\frac{\partial y}{\partial F}\right)_x} \; or$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_F \left(\frac{\partial y}{\partial F}\right)_x \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y = -1}$$

- 연쇄규칙

$$\boxed{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_F = \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_F \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_F}$$

- 확장규칙

$$\boxed{\left(\frac{\partial F}{\partial w}\right)_z = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_z + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial w}\right)_z}$$

- 완전미분식: 두 변수에 의존하는 함수에 대한 완전 미분식

$$U = U(S,V) \Rightarrow dU = (\partial U/\partial S)_V dS + (\partial U/\partial V)_S dV$$

  - $dU = Tds - PdV$ 와 비교하면 $T(\partial U/\partial S)_V$이고 $-P(\partial U/\partial V)_S$
  - $H = H(S,P) \Rightarrow dH = (\partial H/\partial S)_P dS + (\partial H/\partial S)_S dP$ 와 $dH = TdS + VdP$를 비교하면

$$T = (\partial H/\partial S)_P \text{ 이고 } \quad V = (\partial H/\partial P)_S$$

- 두 변수 함수 $F = F(x,y)$에 대하여 $dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x dy$
  - 두 함수 $M \equiv (\partial F/\partial x)_y = M(x,y)$와 $N \equiv (\partial F/\partial y)_x = N(x,y)$이용하여: Euler공식

$$\frac{\partial^2 F(x,y)}{\partial x \partial y} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\left(\frac{\partial F(x,y)}{\partial y}\right)_x\right)_y = \frac{\partial}{\partial y}\left(\left(\frac{\partial F(x,y)}{\partial x}\right)_y\right)_x = \frac{\partial^2 F(x,y)}{\partial y \partial x}$$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x$$

- $\mathrm{H} = \mathrm{H}(\mathrm{S}, \mathrm{P})$로 부터 $dH = (\partial H/\partial S)_P dS + (\partial H/\partial p)_S dP = TdS + VdP$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P} = \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S} = \left[\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S\right]_P = \left[\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P\right]_S$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$$

- Maxwell 관계식:

$$dU = TdS - PdV \Rightarrow -\left(\partial P / \partial S\right)_V = \left(\partial T / \partial V\right)_S$$
$$dH = TdS + VdP \Rightarrow \left(\partial V / \partial S\right)_P = \left(\partial T / \partial P\right)_S$$
$$dA = -SdT - PdV \Rightarrow \left(\partial P / \partial T\right)_V = \left(\partial S / \partial V\right)_T$$
$$dG = -SdT + VdP \Rightarrow -\left(\partial V / \partial T\right)_P = \left(\partial S / \partial P\right)_T$$

- 예제 6.1: 이상기체의 엔탈피는 온도만의 함수
- 예제 6.2:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \qquad \left(\partial S / \partial T\right)_V = C_V / T$$

$$dS(T,V) = C_V / T\, dT + \left(\partial P / \partial T\right)_V dV$$
$$dS(V,P) = C_P \left(\partial T / \partial V\right)_P / T\, dV + C_V \left(\partial T / \partial P\right)_V / T\, dP$$
$$dH(T,P) = C_P\, dT + \left[V - T\left(\partial V / \partial T\right)_P\right] dP$$
$$dU(T,V) = C_V\, dT + \left[T\left(\partial P / \partial T\right)_V - P\right] dV$$

측정가능한 도함수들

- 등온 압축율:

$$\kappa_T \equiv \frac{-1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_T$$

- 등압 열팽창계수

$$\alpha_P \equiv \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{-1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_P$$

- Joule-Thomson 계수

$$\mu_{JT} \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$$

- **예제 6.4 이상기체의 엔트로피 변화**
  어떤 기체가 상온 상압에서 높은 압력으로 압축된다. △S(T,P)에 대한 모델을 전개하라. 이상기체 상태방정식을 가정하라.

풀이

낮은 (일정한) 압력에서의 온도 의존성으로부터 시작한다. 식 6.37을 이용하면

$$dS\big)_P^{ig} = C_P^{ig} dT / T$$

일정 압력에서 온도 의존성을 감안했으므로 다음 단계로 일정 온도에서 압력 의존성을 감안한다. 도함수 $(\partial V / \partial T)_P$ 가 필요하다.

$$V = RT/P \Rightarrow (\partial V / \partial T)_P = R/P$$

모두 결합하면

$$dS = \frac{C_P^{ig}}{T} dT - \frac{R}{P} dP = C_P^{ig} d\ln T - R \ln P$$

C_P^{ig} 는 T에 무관하다고 가정하고 적북하면 다음과 같다.

$$\Delta S = C_P^{ig} \ln(T_2 / T_1) - R \ln(P_2 / P_1)$$

- **예제 6.5 단순한 비이상기체의 엔트로피 변화**
  상온 상압의 기체를 높은 압력으로 압축한다. V = RT/P + (a + bT)이며 여기서 a와 b는 상수인 상태방정식을 따르는 유체에 대한 △S(T,P)의 모델식을 유도하라.

풀이

새로운 상태방정식을 대입하고
압력의 영향을 고려하기 전에 낮은 P에서 온도의 영향을 조심스럽게 감안할 수 있으므로 아직 C_P^{ig}를 사용할 수 있다. 식 6.37에 대입하면 다음과 같다.

$$dS(T,P) = C_P/T\ dT - (\partial V/\partial T)_P\ dP \quad \Rightarrow \quad dS = \frac{C_P^{ig}}{T}dT - \frac{R}{P}dP - bdP = C_P^{ig}d\ln T - R\ln P - bdP$$

C_P^{ig}는 T와 무관하다고 가정하여 적분하면 다음과 같다.

$$\Delta S = C_P^{ig}\ln(T_2/T_1) - R\ln(P_2/P_1) - b\Delta P$$

- **예제 6.6 에너지에 대한 T와 V의 영향을 감안**

  측정 가능한 성질을 이용하여 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$에 대한 표현식을 유도하라. 이 기체에 대하여 적용하라. (b) vand der waals 상태방정식 P=RT/(V-b)-a/V에 대하여 적용하라.

풀이

dU에 대한 기복적 관계식에서 시작하여

dU=TdS-PdV

확장규칙을 적용하여

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P\left(\frac{\partial V}{\partial V}\right)_T \qquad \langle 식\ 6.45 \rangle$$

Maxwell 관계식과 기본적 항등식을 이용하여

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_T - P \qquad \langle 식\ 6.46 \rangle$$

(a) 이상기체에 대해 P= RT/V이므로

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V}, \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T^{ig} = \frac{RT}{V} - P = 0 \qquad \langle 식\ ig \rangle$$

그러므로 이상기체의 내부에너지는 주어진 온도에서 부피(혹은 압력)에 의존하지 않는다.

(b) van der waals 방정식에 대하여

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}, \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{RT}{V-b} - \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}\right) = \frac{a}{V^2} \qquad \langle 식\ ig \rangle$$

- 예제 6.7 Helmholtz 에너지와 내부에너지 간의 관계식 $\left(\partial\left(A / RT\right)/ \partial T\right)_V$을 U, H, S, G와 이들의 도함수를 이용하여 나타내라.

풀이

곱의 규칙을 이용하면

$$\left(\frac{\partial\left(A / RT\right)}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{RT}\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V - \frac{A}{RT^2}$$

식 6.6과 A의 정의식을 적용하면

$$\left(\frac{\partial\left(A / RT\right)}{\partial T}\right)_V = \frac{-S}{RT} - \frac{\left(U - TS\right)}{RT^2} = \frac{-U}{RT^2}$$

재정렬하고 일반적인 정의식 $\beta \equiv 1/kT$를 도입하여

$$\frac{U}{RT} = \left(\frac{T\partial\left(A / RT\right)}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\beta\partial\left(A / RT\right)}{\partial \beta}\right)_V \qquad \langle \text{식 } 6.47 \rangle$$

식 (6. 47)의 특징은 적분과 미분을 통해 Helmholtz 에너지 내부에너지와 그 역으로 쉽게 변환 할 수 있다는 것이다. 특히, 온도 의존성을 다항식으로 나타나면 쉽다.

- 예제 6.9 이상기체에 대한 C_V가 부피(또는 압력)에 의존하는지 결정하라. 표현식을 이상기체에 대하여 평가하라.

풀이

힌트 1번에 따라 식 4.30을 적용하면

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

연쇄 규칙에 의해

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_T + T\frac{\partial}{\partial V}\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right]_T$$

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\frac{\partial}{\partial V}\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right]_T = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$$

이상기체에 대하여 P = RT/V이므로 예제 6.6의 $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ 는

$$\frac{\partial}{\partial T}\left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]_V = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{R}{V}\right)_V = 0 \qquad \langle 식\ ig\ 6.51\rangle$$

따라서 일정 온도에서 이상기체의 열용량은 부피(또는 압력)에 의존하지 않는다 (7장에서 실제 유체를 취급하면서 이 미분을 재평가할 것이다.)

- 예제 6.10 삼중곱 관계식의 응용

$(\partial S/\partial V)_A$ 를 C_P, C_P, T, P, V로 나타내라. 만일 S가 도함수 항의 내부에 있거나 도함수의 제약 조건이 아니면 답에 S의 절댓값이 포함될 수도 있다.

풀이

Helmholtz 에너지가 상수(힌트 #2)이기 때문에 삼중곱 규칙이 유용하게 적용될 수 있는 전형적인 경우이다. Helmholtz 에너지의 변화를 다른 변수들의 변화로 변환하는 것이 가장 쉽다.
삼중곱 규칙을 적용하면 다음과 같다.

$$(\partial S/\partial V)_A = -(\partial A/\partial V)_S/(\partial A/\partial S)_V$$

확장 규칙을 두 번 적용하여 $dA = -PdV - SdT \Rightarrow (\partial A/\partial V)_S = -P - S(\partial T/\partial V)_S$ 와 $(\partial A/\partial S)_V = 0 - S(\partial T/\partial S)_V$를 얻는다. 식 4.30을 이용하여 측정 가능한 도함수로 변환시키면

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right) = \frac{T}{C_V} \text{ 그리고 } (\partial T/\partial V)_S = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_T = -\frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

대입하면

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_A = \frac{-PC_V}{ST} + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

- 예제 6.11 이상기체에 대한 기본 방정식

이상기체에 대한 U의 변화값을 계산하기 위한 기본방정식을 {V,T}로 나타내라.

풀이

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

이젠 예제의 결과를 적용하여

$$dU = C_V dT + \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right]dV \qquad \langle \text{식 } 6.52\rangle$$

이 시은{S,V}로 나타낸 기본적인 성질의 관계식보다 좀 더 복잡함을 유의하라. 이미 앞에서도 밝혔지만 이는 {S,V}가 {T,V}나 다른 성질들의 조합보다도 dU에 대한 자연변수가 되는 이유가 된다. 이상기체에 대해서는 예제 6.6의 결과를 사용할 수 있다.

$$dU^{ig} = C_V^{\,ig} dT \qquad \langle \text{식 } ig\ 6.53 \rangle$$

- 예제 6.12 C_P와 C_V를 연관시키는 일반적인 식을 유도하라.

풀이

구하고자 하는 도함수 중의 하나(예 : C_V)가 포함되어 있는 식에서 출발하여, 두 번째 도함수(예: C_P)를 만드는데 필요한 변수를 도입한다. 식 6.38으로부터

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$$

일정 압력에서 온도에 대한 확장 규칙을 이용하여

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_V}{T}\cancel{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P} + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$, 여기서 좌변은 $\frac{C_P}{T}$이다.

$$C_P = C_V + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

연습

마지막 항은 이상기체일 때 간단하게 R이 됨을 증명하라.

- Jacobian 법

1. Jacobian의 표기법

$$\frac{\partial(K,L)}{\partial(X,Y)} = \left(\frac{\partial K}{\partial X}\right)_Y \left(\frac{\partial L}{\partial Y}\right)_X - \left(\frac{\partial K}{\partial Y}\right)_X \left(\frac{\partial L}{\partial X}\right)_Y = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial K}{\partial X}\right)_Y & \left(\frac{\partial K}{\partial Y}\right)_X \\ \left(\frac{\partial L}{\partial X}\right)_Y & \left(\frac{\partial L}{\partial Y}\right)_X \end{vmatrix}$$

분자와 분모가 공통 변수를 가질 때 ***Jacobian*** 은 매우 간단하게 된다.

$$\frac{\partial(K,L)}{\partial(X,Y)} = \left(\frac{\partial K}{\partial X}\right)_L$$

2. 변수의 순서가 바뀌면 부호가 바뀜 $\quad \frac{\partial(K,L)}{\partial(X,Y)} = \frac{\partial(L,K)}{\partial(X,Y)}$

3. 역을 취할 수도 있음

$$\frac{\partial(K,L)}{\partial(X,Y)} = \left[\frac{\partial(X,Y)}{\partial(K,L)}\right]^{-1} = \frac{1}{\frac{\partial(X,Y)}{\partial(K,L)}}$$

4. 추가변수를 도입

$$\frac{\partial(K,L)}{\partial(X,Y)} = \frac{\partial(K,L)\partial(B,C)}{\partial(B,C)\partial(X,Y)} = \frac{\frac{\partial(K,L)}{\partial(B,C)}}{\frac{\partial(X,Y)}{\partial(B,C)}}$$

- 도함수의 조작

1. 출발 도함수에 원하는 독립 변수가 모두 포함되어 있으면, ***Jacobian***을 조작한 결과는 삼중곱 규칙과 중복된다. 단계는 다음과 같다. (1)***Jacobian***을 쓴다. (2)독립 변수를 도입한다. (3) 편도함수로 변환하기 위해 재배열한다.

   예: $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$ 를 T와 P를 독립변수로 하는 도함수로 변환하라.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{\partial(T,H)}{\partial(P,H)} = \frac{\partial(T,H)}{\partial(T,P)}\frac{\partial(T,P)}{\partial(P,H)} = \frac{\frac{\partial(H,T)}{\partial(P,T)}}{-\frac{\partial(H,P)}{\partial(T,P)}} = \frac{-\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P} = \frac{-\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T}{C_P}$$

2. 만일 출발 도함수가 원하는 독립 변수 중 하나만 가진 경우의 단계는 다음과 같다. (1) ***Jacobian***을 쓴다. (2) 원하는 변수를 도입한다. (3)공통 변수가 없는 ***Jacobian*** 행렬값을 쓴다. (4) 편도함수로 변환하기 위해 재배열한다.

   예: 단열 압출률 $\kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$ 에 대한 관계식을 T와 독립 변수로 하는 도함수로 나타내라.

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{\partial(V,S)}{\partial(P,S)} = \frac{\partial(V,S)}{\partial(P,T)}\frac{\partial(P,T)}{\partial(P,S)} = \left[\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T\right]\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P$$

   이제 대괄호 내의 두 번째 항을 간단히 하기 위하여 ***Maxwell*** 관계식을 사용하고 항을 결합하면

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \frac{T}{C_P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2$$

$$\kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \frac{T}{C_P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2\right) = \kappa_T - \frac{T}{VC_P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2$$

3. 출발 도함수가 원하는 독립 변수를 하나도 포함하지 않는 경우의 단계는 다음과 같다. (1) ***Jacobian***을 쓴다. (2) 원하는 변수를 도입한다. (3) 몫의 ***Jacobian***을 쓰고 두 ***Jacobian*** 행렬값을 쓴다. (4) 편미분을 얻기 위해 역수로 재배열한다.

예: $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U$ 를 P와 T를 독립 변수로 하여 측정 가능한 양으로 나타내라.

$$\frac{\partial(S,U)}{\partial(V,U)} = \frac{\partial(S,U)}{\partial(P,T)}\frac{\partial(P,T)}{\partial(V,U)} = \frac{\dfrac{\partial(S,U)}{\partial(P,T)}}{\dfrac{\partial(V,U)}{\partial(P,T)}}$$

두 ***Jacobian***의 행렬값을 쓴다.

$$\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}$$

U의 도함수에 대하여 확장 규칙을 적용하고 ***Maxwell*** 관계식을 도입한다.

$$\frac{-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\left[C_P - P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] + \frac{C_P}{T}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right]}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\left[C_P - P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] + T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} =$$

$$\frac{P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 + C_P\frac{P}{T}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_T}{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 + C_P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = \frac{P}{T}$$